

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT


INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

(Kapitel II des Vertrags über die internationale Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens)

REC'D 18 JUL 2005

WIPO

PCT

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 4465-X-22.647	WEITERES VORGEHEN siehe Formblatt PCT/PEA/416	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP2004/003283	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 27.03.2004	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 01.04.2003
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B01J29/70, B01J29/74, B01J37/03, C10G45/64		
Anmelder SÜD-CHEMIE AG et al.		
<p>1. Bei diesem Bericht handelt es sich um den internationalen vorläufigen Prüfungsbericht, der von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde nach Artikel 35 erstellt wurde und dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt wird.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p>3. Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; diese umfassen</p> <p>a. <input checked="" type="checkbox"/> (an den Anmelder und das Internationale Büro gesandt) insgesamt 7 Blätter; dabei handelt es sich um</p> <p><input type="checkbox"/> Blätter mit der Beschreibung, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit Berichtigungen, denen die Behörde zugestimmt hat (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsvorschriften).</p> <p><input type="checkbox"/> Blätter, die frühere Blätter ersetzen, die aber aus den in Feld Nr. 1, Punkt 4 und im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde eine Änderung enthalten, die über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgeht.</p> <p>b. <input type="checkbox"/> (nur an das Internationale Büro gesandt) > insgesamt (bitte Art und Anzahl der/des elektronischen Datenträger(s) angeben), der/die ein Sequenzprotokoll und/oder die dazugehörigen Tabellen enthält/enhalten, nur in computerlesbarer Form, wie im Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll angegeben (siehe Abschnitt 802 der Verwaltungsvorschriften).</p>		
<p>4. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. I Grundlage des Bescheids</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. II Priorität</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VI Bestimmte angeführte Unterlagen</p> <p><input type="checkbox"/> Feld Nr. VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung</p>		
Datum der Einreichung des Antrags 30.10.2004	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 15.07.2005	
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016	Bevollmächtigter Bediensteter Schoofs, B Tel. +31 70 340-2760	



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/003283

Feld Nr. I Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Sprache** beruht der Bericht auf der internationalen Anmeldung in der Sprache, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
- ☐ Der Bericht beruht auf einer Übersetzung aus der Originalsprache in die folgende Sprache, bei der es sich um die Sprache der Übersetzung handelt, die für folgenden Zweck eingereicht worden ist:
- ☐ internationale Recherche (nach Regeln 12.3 und 23.1 b))
 - ☐ Veröffentlichung der internationalen Anmeldung (nach Regel 12.4)
 - ☐ internationale vorläufige Prüfung (nach Regeln 55.2 und/oder 55.3)
2. Hinsichtlich der **Bestandteile*** der internationalen Anmeldung beruht der Bericht auf *(Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt)*:

Beschreibung, Seiten

1-33 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-34 eingegangen am 10.11.2004 mit Schreiben vom 09.11.2004

- ☐ einem Sequenzprotokoll und/oder etwaigen dazugehörigen Tabellen - siehe Zusatzfeld betreffend das Sequenzprotokoll
3. ☐ Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:
- ☐ Beschreibung: Seite
 - ☐ Ansprüche: Nr.
 - ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
 - ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
 - ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):
4. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der diesem Bericht beigefügten und nachstehend aufgelisteten Änderungen erstellt worden, da diese aus den im Zusatzfeld angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2 c)).
- ☐ Beschreibung: Seite
 - ☐ Ansprüche: Nr.
 - ☐ Zeichnungen: Blatt/Abb.
 - ☐ Sequenzprotokoll (*genaue Angaben*):
 - ☐ etwaige zum Sequenzprotokoll gehörende Tabellen (*genaue Angaben*):

* Wenn Punkt 4 zutrifft, können einige oder alle dieser Blätter mit der Bemerkung "ersetzt" versehen werden.

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER BERICHT ÜBER DIE PATENTIERBARKEIT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/003283

Feld Nr. V Begründete Feststellung nach Artikel 35 (2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung
- | | |
|--------------------------------|---------------------|
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 1-34 |
| | Nein: Ansprüche |
| Erfinderische Tätigkeit (IS) | Ja: Ansprüche 1-34 |
| | Nein: Ansprüche |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: 1-34 |
| | Nein: Ansprüche: |

2. Unterlagen und Erklärungen (Regel 70.7):

siehe Beiblatt

Feld Nr. VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:

siehe Beiblatt

Zu Punkt V

Begründete Feststellung hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1: KATOVIC A. AND GIORDANO G.: "Preliminary Study of ZSM-12 Zeolite Synthesis" CHEMISTRY EXPRESS, Bd. 6, Nr. 12, 1991, Seiten 969-972, XP009033372

D2: TOKTAREV A.V. AND IONE K.G.: "Studies on Crystallization of ZSM-12 Type Zeolite" STUDIES IN SURFACE SCIENCE AND CATALYSIS, Bd. 105, 1997, Seiten 333-339, XP002287564

2. Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Zeoliths des ZSM-12 Typs, mit
- (a1) Fällungskieselsäure als Siliciumquelle
 - (a2) $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ Verhältnis von 5 bis 15
 - (a3) rühren des Synthesegels (Anspruch 16),
- sowie einen so hergestellten Zeolith vom ZSM-12 Typ (Anspruch 1), einen Katalysator mit einem solchen Zeolith des ZSM-12 Typs (Anspruch 8), und die Verwendung eines solchen Zeoliths vom ZSM-12 Typ zur Umsetzung organischer Verbindungen (Anspruch 29).
3. D1 offenbart die Herstellung von ZSM-12 mit dem Einsatz von Fällungskieselsäure als Siliciumquelle und einer Synthesegelzusammensetzung mit einem molaren Verhältnis $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 20 unter statischen Bedingungen (D1, sample 4 und Seite 969).
- 3.1 Die vorliegende Erfindung unterscheidet sich dadurch von D1, daß das Synthesegel gerührt wird und das molare Verhältnis $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ zwischen 5 und 15 gewählt ist.
4. D2 offenbart die Herstellung von ZSM-12 mit dem Einsatz von "wide-pore silica gel" als Siliciumquelle und einer Synthesegelzusammensetzung mit einem molaren

Verhältnis $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 5, 10, 15 und 14 unter statischen Bedingungen (D2, 2. experimental, 3. results and table 1).

- 4.1 Die vorliegende Erfindung unterscheidet sich dadurch von D2, daß das Synthesegel gerührt wird und D2 nicht eindeutig Fällungskieselsäure offenbart.
5. Aus den vorliegenden Beispielen ist ersichtlich, daß die Siliciumquelle, das molare Verhältnis $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ und das Rühren des Synthesegels eine wichtige Auswirkung auf die Eigenschaften des Endprodukts haben (Beispiele 1-12 in der Beschreibung; D1, Tabelle 1; D2, Tabelle 1).
- 5.1 Obwohl kein eindeutiges Unterscheidungsmerkmal vorliegt, hat der Prüfer kein Beweis dafür, daß die Herstellungsverfahren von D1 und D2 zu einem ZSM-12 gemäß Anspruch 1 der vorliegenden Erfindung führen. Es scheint deshalb angemessen die Neuheit anzuerkennen. Der Gegenstand der Ansprüche 1-34 ist daher neu (Artikel 33(2) PCT).
6. Die Dokumente D1 und D2 geben keinen Hinweis dafür, daß die Kombination der Verfahrensschritte a1, a2 und a3 zu einem bestimmten ZSM-12 führen würde, der zudem geeignet ist für die Hydroisomerisierung höherer Paraffine (Beispiele 1-12 in der Beschreibung). Der Gegenstand der Ansprüche 1-34 beruht daher auf einer erfinderischen Tätigkeit (Artikel 33(3) PCT).

Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

1. Es wird darauf hingewiesen, daß das Wort "etwa" in den Ansprüche benutzt wird.

8. November 2004

Süd-Chemie AG
Lenbachplatz 6

80333 München

4465-X-22.647

GEÄNDERTE PATENTANSPRÜCHE GEMÄß ART. 34 PCT

1. Zeolith vom ZSM-12 Typ, insbesondere für die Hydroisomerisierung höherer Paraffine, welcher
 - (a) eine Primärkristallitgröße von $\leq 0,1 \mu\text{m}$; sowie
 - (b) ein durch Quecksilberporosimetrie bei einem maximalen Druck von 4000 bar ermitteltes spezifisches Volumen von $30 - 200 \text{ mm}^3/\text{g}$ in einem Porenradienbereich von $4 - 10 \text{ nm}$ aufweist; und welcher weiter
 - (c) hergestellt ist unter Rühren aus einer Synthesegelzusammensetzung mit
 - c1) einer Aluminiumquelle
 - c2) Fällungskieselsäure als Siliciumquelle
 - c3) TEA^+ als Templat
 - c4) eine Alkali- und/oder Erdalkalimetallionenquelle M mit der Wertigkeit n;
 - c5) in welcher das molare Verhältnis $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ zwischen 5 und 15 gewählt ist.
2. Zeolith nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Zeolith in einem Porenradienbereich von $3 - 20 \text{ nm}$ ein durch Stickstoffporosimetrie ermitteltes spezifisches Volumen von

0,05 - 0,40 cm³/g aufweist.

3. Zeolith nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in der Synthesegelzusammensetzung ein molares SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis von etwa 50 bis 150 eingestellt ist.
4. Zeolith nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass in der Synthesegelzusammensetzung in oxidischer Darstellungsweise ein molares Verhältnis M₂/nO : SiO₂ von 0,01 bis 0,045 eingestellt ist.
5. Zeolith nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Primärkristallite zu einem Anteil von mindestens 30 %, vorzugsweise mindestens 60 %, insbesondere bevorzugt mindestens 90 %, zu Agglomeraten zusammenengelagert sind.
6. Zeolith nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Primärkristallite einen mittleren Durchmesser von etwa 10 bis 70 nm, insbesondere von etwa 30 bis 50 nm, aufweisen.
7. Zeolith nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Agglomerate von der Agglomeratoberfläche zugängliche Hohlräume oder Zwischenräume zwischen den Primärkristalliten aufweisen.
8. Katalysator, insbesondere für die Hydroisomerisierung von höheren Paraffinen, umfassend einen Zeolith des ZSM-12 Typs nach einem der Ansprüche 1 bis 7.
9. Katalysator nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator eine stückige Form aufweist.

10. Katalysator nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ein Bindemittel in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators enthält.
11. Katalysator nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator mit zumindest einer katalytisch aktiven Komponente beladen ist.
12. Katalysator nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die zumindest eine katalytisch aktive Komponente ein Nebengruppenmetall ist.
13. Katalysator nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Nebengruppenmetall ein Edelmetall ist.
14. Katalysator nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Edelmetall Platin ist.
15. Katalysator nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytisch aktive Komponente in einem Anteil von 0,01 bis 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, im Katalysator enthalten ist.
16. Verfahren zur Herstellung eines Zeoliths des ZSM-12 Typs nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei

ein Synthesegel hergestellt wird, welches in wässriger Lösung bzw. Suspension enthält:
 - a1) eine Aluminiumquelle;
 - a2) Fällungskieselsäure als Siliciumquelle;
 - a3) TEA⁺ als Templat;
 - a4) eine Alkali- und/oder Erdalkalimetallionenquelle M mit der Wertigkeit n;

a5) das molare Verhältnis $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ im Bereich von 5 bis 15 eingestellt ist,

das Synthesegel unter hydrothermalen Bedingungen und unter Rühren kristallisiert wird, so dass ein Feststoff erhalten wird;

der Feststoff abgetrennt wird, und

der Feststoff gegebenenfalls gewaschen und getrocknet wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass in der Synthesegelszusammensetzung das molare Verhältnis $\text{M}_{\text{n}/2}\text{O} : \text{SiO}_2$ im Bereich von 0,01 bis 0,045 eingestellt wird.
18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, dass das molare Verhältnis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ im Bereich von 50 bis 150 eingestellt wird.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Kristallisation des Synthesegels bei Temperaturen von etwa 120 bis 200°C, insbesondere von etwa 140 bis 180°C, durchgeführt wird.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoff mit demineralisiertem Wasser gewaschen wird, bis das Waschwasser eine elektrische Leitfähigkeit von weniger als 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ aufweist.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Kristallisationszeit etwa 50 bis 500 h, insbesondere etwa 100 bis 250 h, beträgt.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoff nach dem Trocknen zerkleinert, insbesondere granuliert oder gemahlen und calciniert

wird.

23. Verfahren nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass die Calcinierung bei einer Temperatur von 400 bis 700°C, vorzugsweise 500 bis 600°C, für eine Dauer von 3 bis 12 h, vorzugsweise 3 bis 6 h, durchgeführt wird.
24. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass im Zeolith des ZMS-12 Typs enthaltene austauschbare Kationen durch Behandlung mit einer wässrigen Lösung einer Ammoniumverbindung oder einer Säure ausgetauscht werden, und der nach dem Ionenaustausch erhaltene Feststoff gewaschen, getrocknet und anschließend calciniert wird.
25. Verfahren nach einem der Ansprüche 16 bis 24, dadurch gekennzeichnet, dass der Zeolith vom ZSM-12 Typ zu einem Formkörper geformt wird.
26. Verfahren nach Anspruch 25, dadurch gekennzeichnet, dass zur Formung zu einem Formkörper dem Zeolith vom ZSM-12 Typ ein Bindemittel zugesetzt wird, vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-%, insbesondere von 20 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.
27. Verfahren nach einem der Ansprüche 25 oder 26, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper mit zumindest einem Nebengruppenmetall beladen wird.
28. Verfahren nach Anspruch 27, dadurch gekennzeichnet, dass das Nebengruppenmetall ein Edelmetall, insbesondere Platin, ist.

29. Verwendung eines Zeoliths vom ZSM-12 Typ nach einem der Ansprüche 1 bis 7 und/oder eines Katalysators nach einem der Ansprüche 8 bis 15 zur Umsetzung organischer Verbindungen.
30. Verwendung nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung organischer Verbindungen eine Reformierung, ein katalytisches oder hydrierendes Cracken, eine Isomerisierung oder Hydroisomerisierung von n-Paraffinen oder Naphthenen, eine Oligomerisierung oder Polymerisation von Verbindungen mit olefinischem oder acetylenischem Kohlenstoff, eine Alkylierung, eine Transalkylierung, eine Isomerisierung oder Disproportionierung von Aromaten und alkylsubstituierten Aromaten, eine Dehydrierung oder Hydrierung, eine Dehydratisierung oder Hydratisierung, eine Alkylierung oder Isomerisierung von Olefinen, eine Desulfurierung, ein Umsatz von Alkoholen und Ethern zu Kohlenwasserstoffen, ein Umsatz von Paraffinen oder Olefinen zu Aromaten, oder eine Erniedrigung des Fließpunktes von Einsatzstoffen, wie Gasölen, ist.
31. Verwendung nach einem der Ansprüche 29 oder 30, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator zur Hydroisomerisierung von höheren Paraffinen, insbesondere n-Paraffinen mit mehr als 5 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit mindestens 7 Kohlenstoffatomen verwendet wird.
32. Verwendung nach einem der Ansprüche 29 bis 31, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydroisomerisierung in Gegenwart von Aromaten, insbesondere Benzol, durchgeführt wird.
33. Verwendung nach einem der Ansprüche 29 bis 32, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydroisomerisierung bei Temperaturen unterhalb 290°C, vorzugsweise bei etwa 230 bis 260°C, ins-

besondere bei etwa 250°C, durchgeführt wird.

34. Verwendung nach einem der Ansprüche 29 bis 33, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydroisomerisierung bei einem Druck im Bereich von 1 bis 50 bar, einer Flüssigraum-Geschwindigkeit (LHSV) von etwa 0,1 bis 10 l pro Stunde höhere Paraffine je Liter Katalysator durchgeführt wird.